

Electrocatalizadores para pilas de combustible de membrana polimérica

Electrocatalysts for polymer membrane fuel cells

M.V. Martínez Huerta

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, calle Marie Curie 2, 28049 Madrid.

*Corresponding author: mmartinez@icp.csic.es

Resumen

Las pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC) representan unas de las tecnologías claves para poder afrontar dos grandes dificultades a los que se enfrenta nuestra sociedad actual, la escasez de energía y los problemas medioambientales. Durante los últimos años el desarrollo de esta tecnología ha sido extraordinario, tanto es así, que ya no es un tópico la idea de que algún día puedan reemplazar a los motores de combustión interna. Este extraordinario avance se debe, principalmente, a uno de los responsables directos de la eficiencia y la durabilidad de la pila PEMFC, el electrocatalizador. El gran progreso ocurrido en las últimas décadas en el campo de la nanotecnología ha abierto una nueva ventana de fenómenos que están ayudando a mejorar la actividad y la estabilidad de los electrocatalizadores a un menor coste.

Abstract

Polymer Electrolyte Fuel cells (PEMFC) represent one of the key enabling technologies to address two major challenges that our society faces today, the energy shortage and the environmental problems. In recent years the development of this technology has been remarkable, so that is not a topic the idea that one day PEMFC may replace internal combustion engines. This remarkable progress is mainly due to that directly responsible for the efficiency and durability of a PEMFC stack, the electrocatalyst. In the past decade, the advances of nanotechnology have opened new window of phenomena facilitating the enhancement of activity and stability of these materials at lower price.

1. Introducción

Una de las tecnologías de conversión de energía eficientes y no contaminantes que se encuentran más cerca de poder reemplazar a los motores de combustión interna es la de las pilas de combustible

[1]. Estos dispositivos permiten convertir la energía química almacenada en combustibles en energía eléctrica en presencia de un catalizador mediante un proceso electroquímico. Debido a esto, las pilas de combustible no están limitadas por el ciclo de Carnot, con lo que su eficiencia puede llegar a ser considerablemente más elevada que la de otros dispositivos. Las pilas de combustible fueron inventadas por William Robert Grove en 1839, aunque su aplicación práctica no se llevó a cabo hasta los años 60, cuando la NASA las empezó a utilizar para las expediciones aeroespaciales Gemini, Apollo y Space Shuttle [2].

Existen diferentes tipos de pilas de combustible dependiendo del tipo de electrolito utilizado, entre las que destacan las pilas de membrana polimérica (PEMFC) [3]. El polímero más utilizado en este tipo de pilas es el Nafion® (DuPont), un ionómero formado por una cadena de fluorocarbonos y ácido perfluorosulfónico, y que actúa como una membrana intercambiadora de protones. La gran ventaja de las PEMFC es que operan a baja temperatura, lo que las hace especialmente convenientes para aplicaciones como vehículos y otros dispositivos portátiles. Comúnmente, las PEMFC funcionan con hidrógeno como combustible anódico donde se oxida en presencia de un electrocatalizador, los protones generados atraviesan la membrana polimérica y se recombinan en el cátodo con el oxígeno para formar agua en presencia de otro electrocatalizador. La reacción se completa con la circulación de los electrones a través del circuito externo que realiza, de esta manera, el trabajo eléctrico. Un grupo particular dentro de las PEMFC son las pilas de combustible de alcohol directo (DAFC, de Direct Alcohol Fuel Cell). Las DAFC tienen la misma estructura que la PEMFC pero con la diferencia que utilizan alcoholes (metanol o etanol) como combustibles anódicos en lugar del hidrógeno (Fig. 1) [4]. Este tipo de dispositivos son

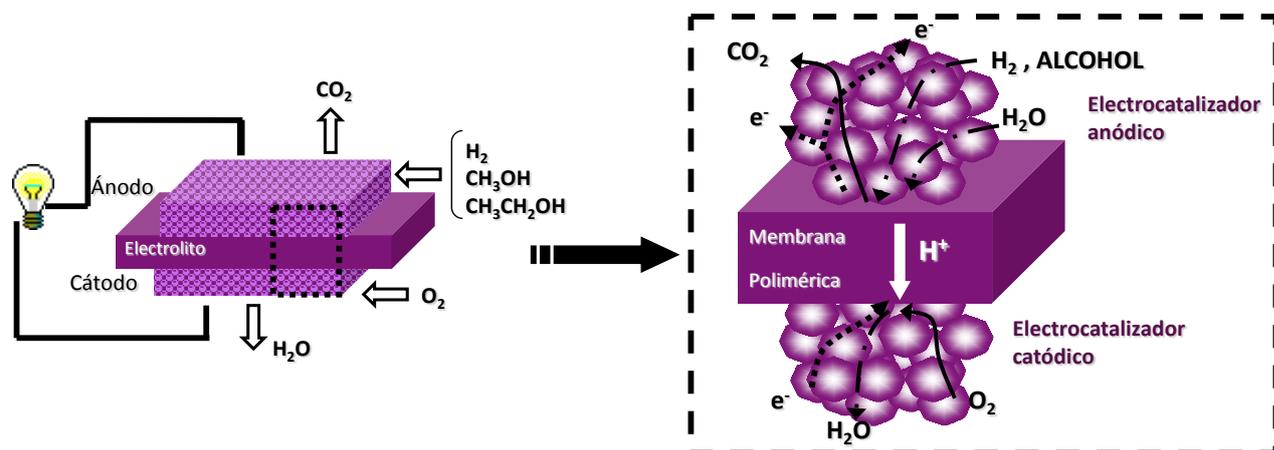


Figura 1. Esquema de dispositivos PEMFC y DAFC

Figure 1. Schematic diagram of PEMFC and DAFC devices

especialmente útiles para aplicaciones móviles, debido a que el estado líquido de los alcoholes facilita mucho su almacenamiento y distribución. Sin embargo, las DAFC tienen la desventaja que la cinética de oxidación de los alcoholes es más lenta, con lo que en se obtienen potencias menores que en las PEMFC. A pesar de los esfuerzos realizados tanto en ambientes académicos, como institucionales e industriales, la eficiencia y la durabilidad de los componentes claves de estos sistemas, los electrocatalizadores y las membranas, siguen siendo el foco de la investigación a nivel internacional [5].

2. El electrocatalizador

El electrocatalizador juega un papel crítico en el funcionamiento de una PEMFC. Un electrocatalizador debe proporcionar actividades intrínsecas altas en la oxidación electroquímica del combustible en el ánodo, si este es hidrógeno o alcohol (metanol, etanol), y en la reducción electroquímica del oxígeno (ORR) en el cátodo. Además, debe presentar elevada conductividad eléctrica, buen contacto físico y eléctrico con el ionómero, fácil accesibilidad de los reactantes y productos, y alta estabilidad en los ambientes altamente corrosivos del medio de trabajo. Para asegurar que una pila de combustible trabaja a su máxima potencia, ambas reacciones electroquímicas tienen que trabajar a potenciales tan cercanos como sea posible de sus potenciales termodinámicos [6]. Hasta el día de hoy, el mejor material catalítico que existe para que las reacciones electroquímicas de una PEMFC tengan lugar de forma eficiente es el platino. Sin embargo, el Pt es un material excesivamente caro debido a su baja abundancia, lo que incrementa el precio de los dispositivos y limita su aplicabilidad y su desarrollo. Por este motivo, es imprescindible encontrar estrategias para un máximo aprovechamiento de este material, disminuir su contenido o incluso eliminarlo del catalizador [7]. Teniendo en cuenta que las reacciones electrocatalíticas son procesos superficiales, el uso de nanopartículas como catalizadores permite obtener materiales con un gran número de átomos en la superficie y, por lo tanto, más centros activos aprovechables. Para obtener la máxima exposición de estas nanopartículas y para evitar que se aglomeren, perdiéndose mucha superficie accesible, es necesario el uso de soportes catalíticos que permitan una buena dispersión de las nanopartículas. Otra estrategia comúnmente utilizada es la combinación del Pt con otros metales u óxidos metálicos, bien en forma de aleaciones o estructuras binarias o ternarias, que aporten nuevos fenómenos que mejoren la estabilidad y actividad del Pt.

2.1 El soporte

Los soportes electrocatalíticos más utilizados hasta el momento están basados en carbón, debido a que son materiales con una elevada conductividad eléctrica y una alta área superficial [8]. En los últimos años se han ido desarrollando nuevos materiales carbonosos que optimizan las propiedades ya conocidas de los carbones, y mejoran uno de sus principales problemas, la baja estabilidad en condiciones de operación. Entre ellos destacan los nanotubos de carbono [9] o las nanofibras de carbono [10]. Pero sin duda, el más prometedor de todos ellos es el

grafeno debido a sus propiedades únicas. El grafeno es una lámina de carbono cuyo espesor puede ser de un solo átomo. Las propiedades electrónicas del grafeno son inusuales y, además, pueden modificarse externamente. Recientemente se está empezando a implementar su uso como soporte electrocatalítico en pilas PEMFC y DAFC [11].

2.2 El platino y sus combinaciones

La elección de los metales que podrán combinarse con el Pt dependerá del tipo de reacción electroquímica al que se verá sometido. Cuando se trata de oxidar al hidrógeno ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$) el mejor catalizador conocido hasta ahora es el Pt soportado sobre carbón. Sin embargo, la reacción de oxidación del metanol ($CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$) es una reacción mucho más compleja debido al intercambio de seis electrones para obtener una oxidación completa a CO_2 . Además, existen caminos paralelos que pueden dar lugar a subproductos como el CO, el ácido fórmico y el formaldehído, que proporcionan menos electrones y que por lo tanto, disminuyen la eficiencia de la oxidación [12]. El Pt es uno de los mejores catalizadores porque es capaz de romper los enlaces C-H con cierta facilidad, pero necesita de otro metal oxofílico, principalmente el rutenio, capaz de disociar el agua a potenciales menores que el Pt y poder proporcionar los grupos OH necesarios para oxidar el los intermedios de reacción que quedan fuertemente absorbidos sobre la superficie del Pt (normalmente el CO), mediante lo que se conoce como mecanismo bifuncional [13]. La incorporación de un tercer metal puede facilitar todavía más la reacción de oxidación del metanol a la vez que desciende el contenido de Pt [14]. La reacción de oxidación de etanol ($CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$) mantiene ciertas analogías con la oxidación de etanol, pero con la complejidad añadida que para su completa oxidación a CO_2 mediante el intercambio de 12 electrones es necesaria la ruptura de un enlace C-C. En este caso nos encontramos con que la reacción produce subproductos como el acetaldehído o el ácido acético, disminuyendo considerablemente el número de electrones intercambiados a cuatro y dos electrones, respectivamente. Para la electrooxidación de etanol, el mejor co-catalizador es el estaño [15], aunque no parece lo suficientemente activo para la ruptura del enlace C-C. Una forma de mejorarlo es incorporando un tercer metal, en donde el rodio parece ser uno de los más prometedores [16]. Cuando la reacción electroquímica tiene lugar en el cátodo, el mejor electrocatalizador conocido para la reacción de reducción del oxígeno (ORR) ($O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$) sigue siendo el Pt, además de ser uno de los pocos metales termodinámicamente estables a potenciales superiores a 0.9V en medio ácido. Sin embargo, la cinética de la ORR es muy lenta y compleja, lo que hace que sea la principal responsable de la pérdida de potencial de la pila PEMFC. En los últimos años se ha visto que aleaciones de Pt con otros metales como el níquel, cobalto o cobre, pueden mejorar considerablemente la cinética de la reacción [7]. Sin embargo, no son los suficientemente estables en el medio de operación, por lo que sigue siendo necesaria la búsqueda de nuevas fórmulas y estrategias para la preparación de electrocatalizadores catódicos más eficientes y duraderos.

2.3 La estabilidad

Uno de los principales problemas de las pilas de combustible es la baja estabilidad o degradación de los materiales que lo componen, lo que limita seriamente su eficiencia y funcionamiento [17]. Esta degradación puede venir dada por la disolución de las nanopartículas metálicas, y principalmente, por la corrosión del soporte carbonoso, que causa aglomeración y desprendimiento de las nanopartículas. Esta degradación ocurre de manera más extensa durante los procesos de encendido y apagado de los dispositivos electroquímicos.

3 Futuros desafíos

Para que las pilas de combustible PEMFC y DAFC puedan llegar producirse a gran escala, los investigadores se enfrentan actualmente a dos grandes desafíos: el aumento de la estabilidad de los materiales y la supresión de los metales nobles. Durante los últimos diez años, numerosos grupos de investigación han comenzado a estudiar nuevos soportes "libres de carbono" resistentes a la corrosión, entre los que destacan óxidos conductores, carburos y nitruros de metales de transición por sus prometedores resultados [6, 18]. Por otro lado, la utilización de pilas de combustible que operen con un electrolito alcalino puede ayudar a minimizar el problema de los metales nobles y de corrosión. Tanto las reacciones de ORR como de oxidación de H₂ y alcoholes están favorecidas en medio alcalino, con lo que se pueden obtener eficiencias más elevadas con materiales más económicos y resistentes, y con materiales "libres de platino" [19]. Unos de los avances más significativos de los últimos años han sido la posibilidad de utilizar sólo materiales basados en carbono para la ORR. La modificación o dopado de estos materiales con heteroátomos como el nitrógeno, boro, azufre o fósforo favorecen la reacción llegando incluso a valores cercanos a los de los catalizadores con Pt [8]. En este sentido, el desarrollo de nuevas membranas alcalinas que no sufran pérdidas de eficiencia debido a la carbonatación es fundamental para dar un nuevo impulso a la comercialización de las pilas de combustible.

4 Agradecimientos

This work was supported by the Spanish Government under the MINECO project ENE2014-52158-C2-1R (co-funded by FEDER).

5 Referencias

- [1] Gasteiger HA, Markovitch NM. Just a Dream—or Future Reality? *Science* 2009; 324: 48-49.
- [2] Vielstich W, Lamm A, Gasteiger HA. *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications* 2003; Wiley: 302.
- [3] Carrette L, Friedrich KA, Stimming U. *Fuel Cells - Fundamentals and applications*. *Fuel Cells* 2001; 1: 5-39.
- [4] Aricò AS, Srinivasan R, Antonucci V. DMFCs: From fundamental aspects to technology development. *Fuel Cells* 2001; 1: 133-161.
- [5] Borup R, Meyers J, Pivovar B, Kim YS, Mukundan R, Garland N, Myers D, Wilson M, Garzon F, Wood D, Zelenay P, More K, Stroh K, Zawodzinski T, Boncella J, McGrath JE, Inaba M, Miyatake K, Hori M, Ota K, Ogumi Z, Miyata S, Nishikata A, Siroma Z, Uchimoto Y, Yasuda K, Kimijima K, Iwashita N. Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. *Chemical Reviews* 2007; 107: 3904-3951.
- [6] Martínez-Huerta MV, García G. Fabrication of electrocatalytic nanoparticles and applications to PEMFCs, in: D.Y.C. Leung, J. Xuan (Eds.) *Micro and Nano-Engineering of Fuel Cells*, CRC Press 2015, pp. 95-115.
- [7] Rabis A, Rodríguez P, Schmidt TJ. Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges. *ACS Catalysis* 2012; 2: 864-890.
- [8] Zhang J, Li H, Guo P, Ma H, Zhao XS. Rational design of graphitic carbon based nanostructures for advanced electrocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A* 2016; 4: 8497-8511.
- [9] Sharma S, Pollet BG. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts: A review. *Journal of Power Sources* 2012; 208: 96-119.
- [10] Sebastián D, Calderón JC, González-Expósito JA, Pastor E, Martínez-Huerta MV, Suelves I, Moliner R, Lázaro MJ. Influence of carbon nanofiber properties as electrocatalyst support on the electrochemical performance for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010; 35: 9934-9942.
- [11] Liu M, Zhang R, Chen W. Graphene-supported nanoelectrocatalysts for fuel cells: Synthesis, properties, and applications. *Chemical Reviews* 2014; 114: 5117-5160.
- [12] Koper MTM, Lai SCS, Herrero E. Mechanism of the oxidation of carbon monoxide and small organic molecules at metal electrodes. *Fuel cell catalysis. A surface science approach*. 2009: 159-207.
- [13] Watanabe M, Motoo S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. *J Electroanal Chem* 1975; 60: 267-273.
- [14] Martínez-Huerta MV, Rodríguez JL, Tsiouvaras N, Peña MA, Fierro JLG, Pastor E. Novel synthesis method of CO-tolerant PtRu-MoOx nanoparticles: structural characteristics and performance for methanol electrooxidation. *Chem. Mater.* 2008; 20: 4249-4259.
- [15] Antolini E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *J Power Sources* 2007; 170: 1-12.
- [16] Kowal A, Li M, Shao M, Sasaki K, Vukmirovic MB, Zhang J, Marinkovic NS, Liu P, Frenkel AI, Adzic RR. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. *Nat Mater* 2009; 8: 325-330.
- [17] Dubau L, Castanheira L, Maillard F, Chatenet M, Lottin O, Maranzana G, Dillet J, Lamibrac A, Perrin J-C, Moukheiber E, Elkaddouri A, De Moor G, Bas C, Flandin L, Caqué N. A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* 2014; 3: 540-560.
- [18] Roca-Ayats M, García G, Galante JL, Peña MA, Martínez-Huerta MV. TiC, TiCN, and TiN Supported Pt Electrocatalysts for CO and Methanol Oxidation in Acidic and Alkaline Media. *The Journal of Physical Chemistry C* 2013; 117: 20769-20777.
- [19] Yu EH, Wang X, Krewer U, Li L, Scott K. Direct oxidation alkaline fuel cells: from materials to systems. *Energy & Environmental Science* 2012; 5: 5668-5680.